

# DETERMINACION DE CALORES ISOSTERICOS DE ADSORCION DE VIDRIOS SILICOBORICOS<sup>(1)</sup>

J. RUBIO\*  
M.A. RODRIGUEZ\*  
J.C. DIEZ\*\*  
J.L. OTEO\*

\* Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

\*\* Instituto de Química Orgánica General, C.S.I.C. Madrid.

## Resumen

Tras repasar algunos conceptos sobre el calor de adsorción y otras variables termodinámicas, su medida mediante la cromatografía gas-sólido (GS) y sus aplicaciones al estudio de la naturaleza de la superficie del vidrio, se describe el montaje experimental empleado para la obtención y cálculo de dichas variables, utilizando un método optimizado mediante el empleo de instrumentación convencional a la que se completa con técnicas informáticas para la adquisición de datos y su posterior procesado.

Con los datos obtenidos, mediante esta técnica experimental, y utilizando la adsorción de una serie de vapores orgánicos tipo, escogidos de acuerdo con el modelo de Kiselev es posible el estudio de la superficie química de los vidrios que aquí se ejemplariza, determinando las isotermas de adsorción, de n-hexano y metanol a diferentes temperaturas, a partir de las cuales se determinan los correspondientes calores isostéricos de adsorción para un vidrio silicobórico normal y lixiviado, poniéndose de manifiesto la sensibilidad de esta técnica para detectar variaciones en la estructura química superficial de los vidrios.

## Determination of isosteric adsorption heats of silicon-boric glasses

A review is made of some concepts on adsorption heat and other thermodynamic variables, its measurement by means of gas-solid (GS) chromatography and its applications to the study of the nature of glass surface. This is followed by a description of the experimental set-up used for the obtention and calculation of these variables, using a method optimized with the use of conventional instrumentation complemented with computer techniques for data acquisition and subsequent processing.

Using the data obtained with this experimental standard technique and using the adsorption of a series of standard organic vapours, selected following Kiselev's model, it is possible to study the chemical surface of glasses. An example is given here determining the isotherms of adsorption of N-hexane and methanol at different temperatures, from which the corresponding isosteric adsorption heats for both normal and leached silicoborate glasses are determined, making clear the sensitivity of this technique for detecting variations in the surface chemical structure of glasses.

## Determination des chaleurs isothermiques d'adsorption des verres silicoboriques

Après le rappel de quelques notions concernant la chaleur d'adsorption et d'autres variables thermodynamiques, leur mesure grâce à la chromatographie gaz-solide (GS) et leurs applications à l'étude de la nature de la surface du verre, les auteurs décrivent le montage expérimental qu'ils ont mis en oeuvre pour calculer ces variables. Ils ont utilisé une méthode optimisée qui recourt au matériel classique en le complétant à l'aide des techniques informatiques d'acquisition, puis de traitement des données.

Les données obtenues au moyen de cette méthode expérimentale, en utilisant l'adsorption d'une série de vapeurs organiques types choisies en fonction du modèle de Kiselev, permettent l'étude de la surface chimique des verres. Dans l'exemple donné ici, les auteurs déterminent à différentes températures, les isothermes d'adsorption du n-hexane et du méthanol, puis les chaleurs isothermiques d'adsorption correspondantes pour un verre silicoborique normal et lixivié. La détection des variations de la structure chimique superficielle des verres.

## Bestimmung der isothermen Adsorptionswärme von Borsilikatgläsern

Die Verfasser erläutern eingangs kurz einige Begriffe im Zusammenhang mit der Adsorptionswärme und anderen thermodynamischen Variablen, deren Messung mittels Gas-Feststoff-Chromatographie sowie ihre Anwendung auf die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von Glas. Es folgt eine Beschreibung der für die Bestimmung und Berechnung dieser Variablen benutzten experimentellen Anordnung; hierbei wurde eine durch die Verwendung der üblichen Instrumentation optimierte Methode angewandt, die durch Informatikverfahren zur Datenerfassung und anschließenden Datenverarbeitung ausgebaut wurde.

Mit den durch dieses experimentelle Vorgehen erhaltenen Angaben sowie durch die Adsorption einer Reihe nach dem Kiselevschen Modell ausgewählter typifizierter organischer Dämpfe ist es möglich, die chemische Glasoberfläche zu untersuchen. Dieses Verfahren wird durch die Bestimmung der Adsorptionisothermen von n-Hexan und Methanol bei verschiedenen Temperaturen exemplifiziert. Die Isothermen dienen als Ausgangspunkt für die Bestimmung der isothermen Adsorptionswärme eines normalen und eines gelaugten Borsilikatglases, wobei die Sensibilität dieses Verfahrens zur Bestimmung von Veränderungen in der chemischen Oberflächenstruktur von Gläsern besonders in Erscheinung tritt.

(1) Original recibido el 26 de septiembre de 1984.

1. INTRODUCCION

El calor de adsorción es la magnitud termodinámica que describe desde un punto de vista cuantitativo las interacciones entre un adsorbente y el adsorbato correspondiente. Su valor se puede deducir de las isotermas de adsorción, adsorbato-adsorbente, teniendo en cuenta los conceptos que se resumen a continuación:

Una molécula de adsorbato en la fase vapor, posee un valor de su energía potencial distinto al que tendría sobre la superficie del adsorbente; la diferencia, depende de las interacciones que tienen lugar entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir, de la naturaleza química de ambas. Además, las moléculas de adsorbato poseen cierta energía cinética debida a su movimiento de traslación, rotación y vibración, que es independiente de la energía potencial tanto en la fase vapor como en la fase adsorbida. La energía total puesta en juego en el proceso de adsorción, es la suma de la energía cinética y de la variación de la energía potencial.

Otro factor que puede contribuir al cambio energético, es la fuerza de atracción ejercida por las moléculas que se encuentran ya adsorbidas por el sólido. Su presencia aumenta el potencial de adsorción de la molécula en fase vapor; cuanto mayor sea el número de moléculas adsorbidas, mayor será el efecto, por tanto este factor es función de la superficie cubierta.

Si se considera que el proceso de adsorción se realiza en condiciones isotérmicas y de forma aislada, el cambio de energía, que tiene lugar, viene dado por el calor diferencial de adsorción, que puede expresarse por:

$$q^{dif} = (P_g^{ad} + P_a^m) - E_a^{vib} - \Delta E^{tr} - \Delta E^{rot} \quad [1]$$

siendo  $P_g^{ad}$  el máximo valor de la energía potencial para el sistema adsorbato-adsorbente;  $P_a^m$ , la contribución a la energía potencial de las moléculas adsorbidas;  $\Delta E^{tr}$ ; es la variación de la energía de traslación en el proceso de adsorción y  $\Delta E^{rot}$  la variación de energía de rotación que se produce al adsorberse la molécula.

El calor diferencial de adsorción, mide por tanto, la energía necesaria para arrancar una molécula que se encuentra en su estado vibracional promedio, bajo la fuerza de atracción del sólido y de sus vecinas, y llevarla a un punto situado a una distancia infinita del sólido.

El valor de calor diferencial de adsorción, no puede obtenerse experimentalmente de una manera directa, sino que debe obtenerse a través de otros calores de adsorción, como son los calores isostéricos de adsorción, isotérmicos y adiabáticos, obtenidos experimentalmente, según que el proceso de adsorción transcurra a volumen constante, temperatura constante o que se realice sin intercambio de calor con el medio exterior, respectivamente.

La ecuación de definición del calor isostérico de adsorción se puede derivar aplicando una ecuación del tipo Clausius Clapeyron al proceso de adsorción. De esta manera se llega a la ecuación:

$$q^{st} = RT^2[dLn(P)/dT] \quad q(p) = cte. \quad [2]$$

siendo P la presión parcial; T la temperatura absoluta del proceso; q(P) la cantidad adsorbida y R la constante de los gases.

La relación entre el calor isostérico de adsorción y el calor diferencial de adsorción viene dada por

$$q^{dif} = q^{st} - RT \quad [3]$$

siendo T la temperatura a la que se produzca la adsorción.

El valor de q-st. puede calcularse a partir de la ecuación [3]; ya que es la pendiente de la recta que representa el logaritmo neperiano de la presión parcial, para un valor constante de la cantidad adsorbida, frente a la temperatura. Este valor puede deducirse de la gráfica que representa las isotermas de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente a varias temperaturas. Se ha comprobado que tres isotermas que difieran 10°C conducen a valores suficientemente fiables del calor de adsorción.

Ross y Olivier (1) han estimado, que por este procedimiento, el valor del calor isotérico de adsorción puede obtenerse con una precisión comprendida entre el 1% y el 3%, dependiendo de la zona de la isoterma en la que se haya tomado.

La aplicación de estos conceptos en el estudio de las propiedades superficiales del vidrio y en la consecuente obtención de los parámetros físico-químicos de adsorción de determinados compuestos sobre superficies vítreas, tiene como principal dificultad, la pequeña superficie específica que poseen los vidrios, aun trabajando con polvos de tamaño de partícula muy bajo. Por este motivo, todas las investigaciones llevadas a cabo en este sentido, se han realizado a base de estudiar materiales vítreos de muy alta superficie específica (siendo el vidrio poroso prevycor el material más estudiado) o bien, a base de desarrollar métodos instrumentales apropiados para la detección fiable de las isotermas de adsorción, a base de incrementar las posibilidades de detección de las pequeñas cantidades adsorbidas en estos materiales.

A título de ejemplo citaremos las medidas llevadas a cabo por Uesegi, Hudgins y Silveston (2), de la adsorción de n-butano sobre vidrio poroso, utilizando técnicas experimentales convencionales y las realizadas por Sewel y Morgan (3) y, Diez, Nieto, Dabrio y Oteo (4), utilizando técnicas cromatográficas. Como el valor de la superficie específica es necesario para la medida de las isotermas de adsorción, es necesario disponer simultáneamente de la instrumentación adecuada para la determinación de esta magnitud. La utilización de las técnicas cromatográficas es válida para superar la dificultad que implica la determinación de superficies específicas muy bajas (0,01 m<sup>2</sup>/g), tal y como han demostrado Nieto, Diez, Dabrio y Oteo (5).

Los estudios realizados a partir de las medidas físico-químicas obtenidas por cromatografía gas-sólido pueden dividirse en dos grupos:

- a) determinación de propiedades de equilibrio.
- b) determinación de cinética de procesos.

En general las propiedades de equilibrio vienen determinadas por el volumen de retención del soluto en la columna cromatográfica, mientras que la cinética de procesos, está determinada por el ensanchamiento de las bandas cromatográficas y por la modificación de los perfiles de concentración del soluto en la columna (6).

El precedente trabajo está dedicado enteramente al estudio de las propiedades de equilibrio, o termodinámica, de los sistemas gas-sólido.



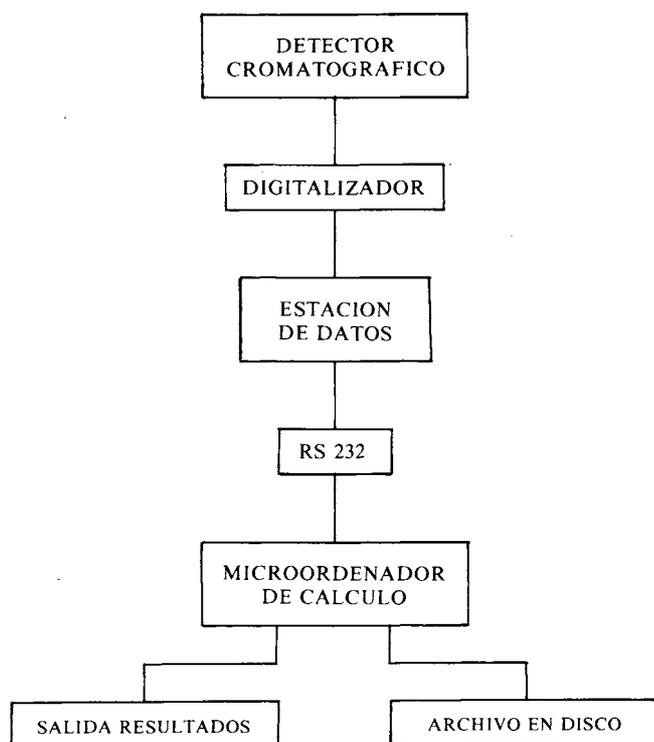


Fig. 1B.—Esquema de la parte lógica del sistema de medida de Isotermas de adsorción.

microordenadores capaces de adquirir los datos y su posterior tratamiento.

Como gas portador se ha empleado un flujo de nitrógeno, el cual, una vez seco y purificado se divide en dos; una parte va, a través de la llave de cuatro vías a la columna de medida; y la otra parte al saturador, donde el nitrógeno se satura del vapor orgánico correspondiente a la columna de referencia. Tanto las conducciones como las columnas son de teflón, con el fin de disminuir la adsorción del adsorbato al mínimo. Un cambio en la posición de la llave de cuatro vías dará lugar a la entrada en la columna de medida, del adsorbato y, por consiguiente, se obtiene el frente de adsorción. Una vez alcanzado el equilibrio, un nuevo cambio en la llave de cuatro vías da lugar al frente de desorción (fig. 2).

Se ha empleado un detector de ionización de llama, por ser de gran sensibilidad, habiéndose determinado su linealidad frente a la concentración del adsorbato en el intervalo de temperaturas y flujos de trabajo.

El sistema lógico funciona subdividido en tres operaciones: adquisición de datos del cromatógrafo, envío a un microordenador, cálculo y, archivo de isotermas, y finalmente cálculo de calores isostéricos. Estas dos últimas operaciones podrían agruparse en una sola si el microordenador tuviese suficiente memoria para recoger, tratar y archivar los datos. El microordenador utilizado ha sido un Olivetti M-20 de 128 K de memoria, las cuales quedan reducidas a, 32 K una vez cargado el sistema operativo y el interpretador. El número de puntos de cada isoterma viene determinado al emplear estas 32 K en la adquisición de los datos y en la complejidad del cálculo. Por ello cada isoterma se ha calculado con un mínimo de 300 puntos y un máximo de 350.

Mediante este sistema instrumental es posible determinar, con gran rapidez y sensibilidad, los calores isostéricos de adsorción de vapores orgánicos sobre vidrios inorgánicos. Para el procedimiento se presenta algunos de los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adsorción de n-hexano y metanol sobre un vidrio de silicoborato de sodio de composición molar 70% SiO<sub>2</sub>, 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Na<sub>2</sub>O, fundido, en crisol de platino a 1.400°C en un horno de inducción y posteriormente molido y tamizado en atmósfera de nitrógeno. El diámetro medio obtenido en la distribución granulométrica, determinado por el método Coulter, fue de 8µm.

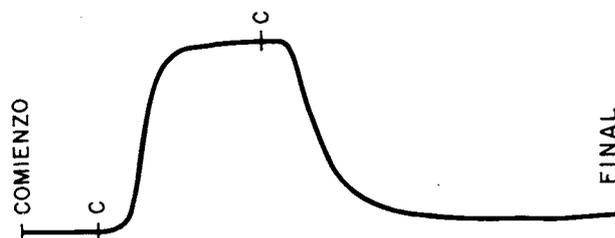


Fig. 2.

Utilizando como adsorbatos n-hexano (adsorbato capaz de dar lugar tan sólo a interacciones no específicas con cualquier adsorbente) y metanol (adsorbato que da lugar a interacciones específicas), se determinaron las isotermas de desorción a 30, 35, 40 y 50°C. A partir de estas isotermas se calcularon los correspondientes calores isostéricos de adsorción a diferentes recubrimientos del adsorbato sobre el adsorbente.

En la figura 3 se muestran las isotermas de desorción de n-hexano sobre el vidrio original a 30, 40 y 50°C. En la figura 4, se presentan los resultados, obtenidos en la determinación de los isotermas de desorción del metanol sobre el mismo vidrio y a análogas temperaturas. La figura 5 recoge los resultados obtenidos en estas determinaciones, utilizando como adsorbato el vidrio descrito, tras ser sometido a un tratamiento de lixiviación ácida (pH = 1), durante 120 minutos siendo la relación SA/V durante el ataque de 200 cm<sup>-1</sup>. En la tabla I se presentan algunos de los valores de la cantidad de adsorbato adsorbido en función de la presión parcial de este.

En la figura 6 se representa la variación de los calores isostéricos de adsorción en función del recubrimiento calculados a partir de las isotermas de desorción correspondientes.

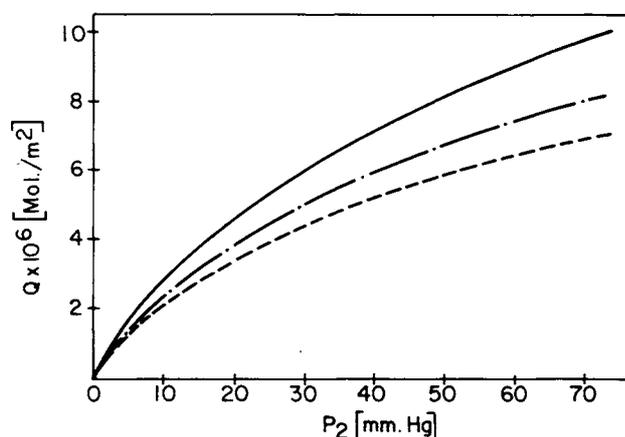


Fig. 3.

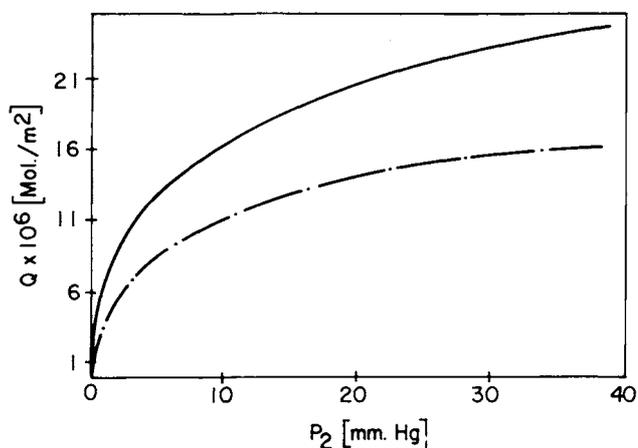


Fig. 4.

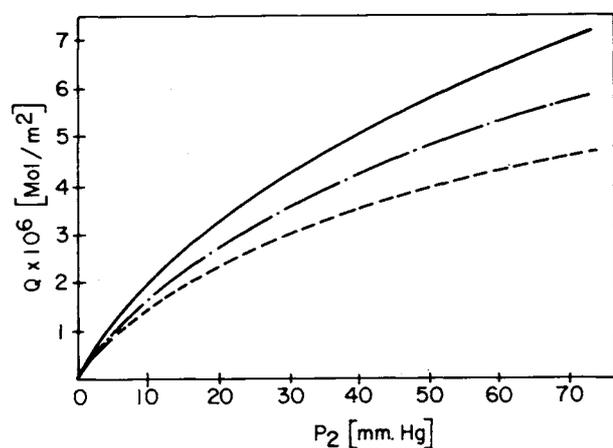


Fig. 5.

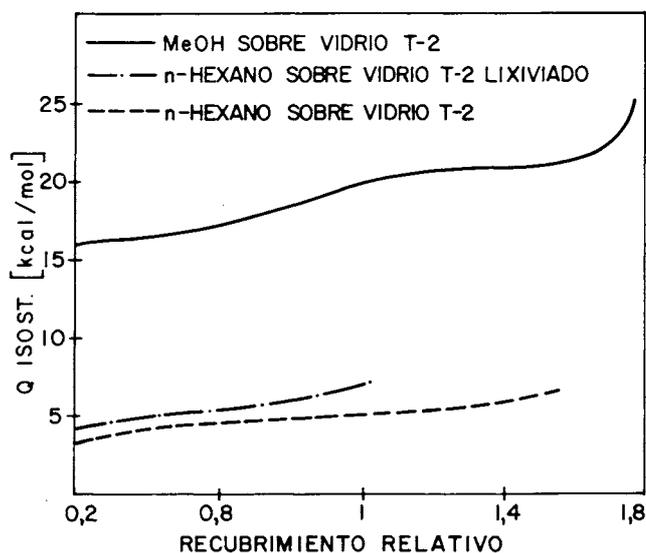


Fig. 6.

TABLA I

CANTIDADES ADSORBIDAS DE METANOL Y N-HEXANO SOBRE VIDRIO SILICOBORICO

MUESTRA ADSORBATO	CANTIDAD ADSORBIDA ( $\mu\text{mol l/m}^2$ )		
	10 mm Hg	30 mm Hg	50 mm Hg
T-2 Metanol	16,15	23,26	—
T-2 n-Hexano	2,82	5,90	8,14
T-2 Lixiviado n-Hexano	1,95	4,19	5,85

Los valores obtenidos están en concordancia con los presentados en la bibliografía para determinaciones similares. El valor más elevado del calor de adsorción, en el caso del metanol, es perfectamente interpretable teniendo en cuenta la interacción específica de este adsorbato con los hidroxilos superficiales del vidrio, para dar lugar a la formación de puentes de hidrógeno (3) (4).

La variación del calor isostérico de adsorción del n-hexano, en el caso del vidrio lixiviado, requiere una discusión más detallada que será objeto de una próxima publicación.

### BIBLIOGRAFIA

- ROSS, OLIVER, J.P.: On physical adsorption. *Edit. Interscience Publishers. New York. (1964). pág 78.*
- UESUGI, S., HUDGINS, R.R. SILVESTON P.L.: Effect of heating on adsorption behavior of porous glass. *J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971) 199-201.*
- SEWEL, P.A., MORGAN, A.M.: Methanol vapor adsorption on silica and soda-lime-silica glass. *J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 136-138.*
- DIEZ, J.C., NIETO, M.I., DABRIO, M., OTEO, J.L.: Adsorción de vapores y estructura superficial de vidrios silicobóricos nitrurados. *XI Congreso Internacional del vidrio. Praga. (1977) pág 281.*
- NIETO, M.I., DIEZ, J.C., OTEO, J.L., DABRIO, M.: Un método cromatográfico para la determinación de pequeñas superficies. *Chromatographia 12 (1979) 2, 111-116.*
- CONDER, J.R.: Poggess in gas chromatography. *Edit. Interscience Publishers. New York. (1968) pág. 209.*
- GONNORD, M.F.: Determination chromatographique des isothermes d'adsorption de vapeurs organiques sur surfaces homogénes. Comparation avec les resultats de thermodynamique statistique. *These Université Pierre et Marie Curie. (1976).*
- SAINT-YRIEUX, A.: Determination par chromatographie gaz-solide des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique des solides. *Bull. Soc. Chim. France. 5 (1965) 3407-3411.*
- HUBER, J.F.K., GERRITSE, R.G.: Evaluation of dynamic gas chromatographic methods for the determination of adsorption and solution isotherms. *J. Chrom. 58 (1971) 137-158.*
- CONDER, J.R., PURNELL, J.H.: Gas chromatography at finite concentrations. Part I. Effect of gas imperfec-

tion on calculation of the activity coefficient in solution from experimental data. *Trans. Far. Soc.* 64 (1968) 1505-1512.

11. CONDER, J.R., PURNELL, J.H.: Gas chromatography at finite concentrations. Part 2. A generalised retention theory. *Trans. Far. Soc.* 64 (1968) 3100-3111.
12. CONDER, J. R., PURNELL, J.H.: Gas chromato-

graphy at finite concentrations. Part. 3. Theory of frontal and elution techniques of thermodynamic measurement. *Trans. Far. Soc.* 65 (1969) 824-838.

13. CONDER, J.R., PURNERL, J.H.: Gas chromatography at finite concentrations. Part. 4. Experimental evaluation of methods for thermodynamic study of solutions. *Trans. Far. Soc.* 65 (1969) 839-848.